

527, 2166

Per'd PCT/PTO 09 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/026491 A1

- (51) 国際特許分類: B05D 1/20, G03C 1/73, B01J 19/00  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011514  
 (22) 国際出願日: 2003年9月9日 (09.09.2003)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
 特願2002-263434 2002年9月9日 (09.09.2002) JP  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
 行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND  
 TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉  
 県 川口市 本町4丁目1番8号 Saitama (JP).  
 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 居城 邦治  
 (IJIRO, Kuniharu) [JP/JP]; 〒064-0952 北海道 札幌

市 中央区宮の森2条7丁目2番25号 デラシ  
 オン協和III403号室 Hokkaido (JP). 松本 仁 (MAT-  
 SUMOTO, Jin) [JP/JP]; 〒889-2152 宮崎県 宮崎市 学  
 園木花台北3丁目8294-15-402 Miyazaki  
 (JP). 下村 政嗣 (SHIMOMURA, Masatsugu) [JP/JP]; 〒  
 004-0071 北海道 札幌市 厚別区厚別北1条1丁目9  
 番1号 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062  
 東京都港区南青山6丁目11番1号 スリーエフ  
 南青山ビルディング7F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

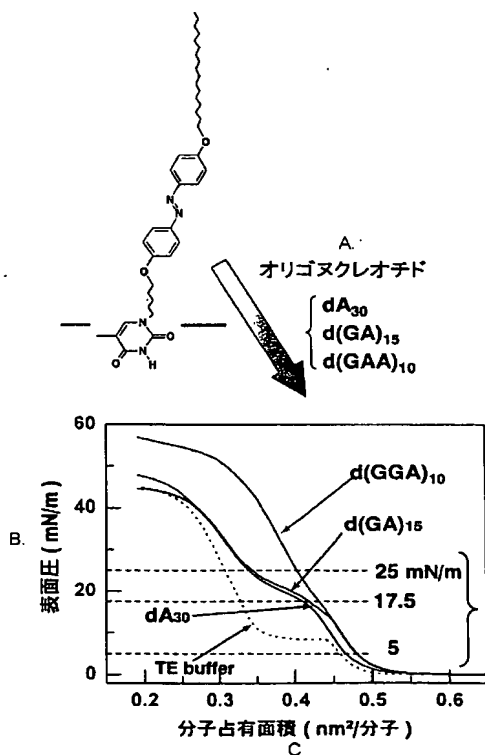
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
 CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
 NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
 — 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ULTRATHIN FILM, CUMULATE THEREOF AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機超薄膜とその累積体並びにその製造方法



A... OLIGONUCLEOTIDE  
 B... SURFACE PRESSURE (mN/m)  
 C... MOLECULAR OCCUPATION AREA (nm<sup>2</sup>/MOLECULE)

(57) Abstract: A novel organic ultrathin film characterized in that an amphipathic compound having a pigment group and a nucleic acid base is aligned due to base-pairing with an oligonucleotide which is capable of forming a base pair with the nucleic acid base to thereby constitute a monomolecular film. In this organic ultrathin film, a free space is provided around a pigment molecule so as to enable photoisomerization of the pigment molecule in a high-density solid state. Thus, it is useful as a photomemory, etc.

(57) 要約: 色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基と塩基対を形成するオリゴヌクレオチドによる塩基対形成によって配列された単分子膜を構成していることを特徴とする有機超薄膜とし、色素分子の周りに自由体積をもうけることで、色素分子の高密度固体状態での光異性化反応をも可能として、光メモリー等として有用な新しい有機超薄膜とその製造方法とする。

WO 2004/026491 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 有機超薄膜とその累積体並びにその製造方法

#### 技術分野

この出願の発明は、有機超薄膜とその累積体並びにその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

従来より、光メモリーの動作原理の一つとして、有機色素の光異性化反応を用いることが知られている。ここで、光異性化反応とは色素分子に光を当てることで、色素分子の2つ以上の構造を可逆的に変化させるものである。たとえば、紫外線を当てたとき、色素分子はA構造をとり、可視光を照射するとき、B構造をとることをいう。ここでA構造を「0」、B構造を「1」と定義すると、従来の電子デバイスと同様のメモリー材料になる。しかしながら、通常A構造からB構造へ、もしくはその逆の過程では、色素分子の空間的な充填率が変化するため、色素分子が高密度でパッキングした固体中では光異性化反応は進行しない。

そこで、高密度固体中での光異性化反応を可能にするには色素分子の周りに自由体積をもうけることが有効であると考えられている。そしてそのための方策として、水面上に両親媒性化合物を分散することで単分子層の薄膜を形成し、面内で圧縮することで高密度な単分子膜として、これをガラスなどの固体基板に累積することで、単分子膜が積層された高密度固体薄膜とすることが注目されている。いわゆるラングミュアープロジェクト膜、いわゆるLB膜とすることである。たとえば、色素であるアゾベンゼンを用いた試みがなされている（文献1、2および3）。アゾベンゼンは紫外線照射により、トランス体からシス体へと異性化し、また可視光によりシス体からトランス体へと戻ることが知られている。

この試みでは、アゾベンゼンを側鎖とする高分子を合成し、気水界面で単分子膜を形成してLB膜を作製している。また、アゾベンゼンの環状型両親媒性化合物の合成とこれを用いたLB膜の作製がなされている。

この方法では、高分子の分子設計が難しく、アゾベンゼンの自由体積の確保が困難（高分子合成がラジカル反応であるため、アゾベンゼンの間隔の制御が困難）であるとの指摘がなされている。

また、アゾベンゼンからなるジスルフィド化合物を合成し、金基板上に自己集合体膜（Self-assembled monolayer；SAM）を作製することや、アニオン性（マイナスイオン）のアゾベンゼン両親媒性化合物を合成し、カチオン性（プラスイオン）の高分子水溶液上に分散することで、気水界面で両親媒性化合物と高分子がイオン結合したポリイオン複合単分子膜を作製し、LB膜とすることが試みられている（文献4）。

しかし、前者のアゾベンゼンジスルフィド化合物による自己集積体膜の場合には固体基板に金に限定されてしまうという大きな問題があり、また後者の場合には、カチオン性高分子の合成が困難であり、しかもカチオン性基の間隔の制御が難しいという問題がある。

文献1： K. Ichimura, Chem. Rev., 100, pp. 1847-1873 (2000).

文献2： 日経先端技術、2002. 6. 10 (15号), pp. 10-14.

文献3： Seki, T. Fukuchi, K. Ichimura, Langmuir, 16, pp. 3564-3567 (2000).

文献4： M. Matsumoto, S. Terrettaz, H. Tachibana, Advanced in Colloid and Interface Science, 87, pp. 147-164 (2000).

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、色素分子の周りに自由体積をもうけることで、色素分子の高密度固体状態での光異性化反応をも可能として、光メモリー等として有用な新しい有機超薄膜とその製造方法を提供することを課題としている。

## 発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基と塩基対を形成するオリゴヌクレオチドによる塩基対形成によって配列された単分子膜を構成していることを特徴とする有機超薄膜を提供する。

そして、この有機超薄膜について、この出願の発明は、第2には、両親媒性化合物は疎水鎖に、色素基としての発色団を有することを特徴とする有機超薄膜を、第3には、発色団は、光異性化反応基であることを特徴とする有機超薄膜を、第4には、発色団はアゾベンセン基であることを特徴とする有機超薄膜を提供する。

また、この出願の発明は、第5には、単分子膜が圧縮された凝縮膜が固体基板上に累積されていることを特徴とする有機超薄膜の累積体を提供する。

さらに、この出願の発明は、第6には、上記の有機超薄膜の製造方法であって、オリゴヌクレオチドを含有する水溶液上に核酸塩基を有する両親媒性化合物を展開して両親媒性化合物の核酸塩基とオリゴヌクレオチドとの塩基対を形成し、これにより単分子膜を構成することを特徴とする有機超薄膜の製造方法を提供し、第7には、得られた有機超薄膜の単分子膜を圧縮し、これにより形成された凝縮膜を固体基板上に累積することを特徴とする有機超薄膜累積体の製造方法を提供する。

## 図面の簡単な説明

図1は、(A)(B)は、自由体積の有無による光異性化の差異を模式的に示した図である。

図2は、表面圧－面積等温線と反射吸収スペクトル（その場測定）の方法について示した模式図である。

図3は、TE緩衝溶液における単分子膜の表面圧－面積等温線と反射吸収スペクトルを例示した図である。

図 4 は、オリゴヌクレオチドを添加した場合の表面圧－面積等温線を例示した図である。

図 5 は、図 4 に関連しての反射吸収スペクトルを例示した図である。

図 6 は、 $d(GGA)_{10}$  の場合の単分子膜の配列状態を模式的に示した図である。

図 7 は、累積体についての ATR 法による紫外－可視吸収スペクトルの測定方法を模式的に示した図である。

図 8 は、図 7 の方法によって測定された紫外光照射および可視光照射の各々の場合についての吸収スペクトルを例示した図である。

図 9 は、紫外－可視光照射の切換の時間変化にともなう吸収スペクトルを例示したものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

なによりも特徴的なことは、これまでに、発明者は、両親媒性の核酸塩基誘導体（DNA ミメティックス）が、気水界面において DNA と同様な塩基対を形成することを見出していたが、さらに、一本鎖 DNA を鋳型として色素基を有する DNA ミメティックスを組織化させることで、精密配列を可能としたことである。すなわち、この出願の発明においては、オリゴヌクレオチドを鋳型とすることで、色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基とオリゴヌクレオチドとの塩基対形成によって配列された単分子膜によって構成される有機超薄膜が提供されることになる。

たとえばより詳しくは、両親媒性化合物は疎水鎖に色素基としての発色団を有するものとするのが考慮される。また、具体的には、この出願の発明によって、オリゴヌクレオチドを鋳型とすることで、疎水鎖にアゾベンゼンを有する両親媒性チミン誘導体の単分子膜が提供される。

従来では、たとえば図 1 (A) に示したように、アゾベンゼン ( $\alpha$ ) などの色素分子が存在する場合の LB 膜であっても自由体積が無い場合には光異性化を生じさせることは困難であったが、この出願の発明によって、図 1 (B) のように、自由体積を与えることが可能になり、光異性化が実現されることになる。

この出願の発明により、自由体積を与え、しかもこれを最低限とすることで高密度膜とすることが可能とされる。

もちろん、この出願の発明における前記の両親媒性化合物は、親水基（鎖）と疎水基（鎖）を有するものとして、核酸塩基や色素基は各種のものであってよい。ただ、核酸塩基については、鋳型としてのオリゴヌクレオチドと塩基対を形成するものとする。この両者の組合わせが、有機超薄膜、その累積体の用途、そして所定の機能に対応して選ばれることになる。

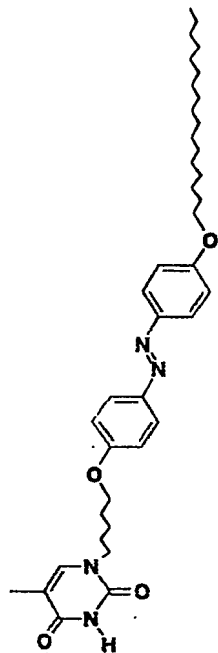
組合わせの代表例がチミンとアデニンの塩基対である。アゾベンゼンの両親媒性化合物について、単分子膜内でのその密度をコントロールするためにデオキシリボ核酸 (DNA) の塩基対形成を利用している。すなわち、たとえば、まず、アゾベンゼンと核酸塩基（ここではチミン）を共有結合でつなげた両親媒性化合物を、オリゴヌクレオチド (DNA の断片) を含む水溶液上に展開（分散）する。ここでアデニン-グアニン-グアニンの繰り返し構造のオリゴヌクレオチドを用いると、気水界面で、両親媒性化合物とオリゴヌクレオチド間に塩基対形成が生じる。すなわち、アゾベンゼン-チミン化合物は、オリゴヌクレオチドのアデニンとのみ塩基対 (A-T ペア) を形成する。このときグアニンには何も結合していないので、その部分だけ空間的な空きが生ずる。よってアゾベンゼンが光異性化のための自由体積を獲得することになる。このようにして気水界面で形成されたアゾベンゼン-チミン両親媒性化合物とオリゴヌクレオチド複合単分子膜は圧縮しても、アゾベンゼンの周りにわずかな空間（自由体積）が保たれ、得られた LB 膜がトランス-シ

ス光異性化反応が容易に起こすことができる。

そこで、以下に、この具体例の場合の単分子膜によって構成される有機超薄膜とその累積体について詳しく説明する。

#### <実施の形態 1>

次式のアゾベンゼンとチミンとを部分構造に有する



$C_{12}Az o C_5-Th y$  のクロロホルム／エタノール混合溶液（9／1 v／v）を、1 mM EDTA を含む 10 mM Tris-HCl 緩衝溶液（pH 7.8、TE 緩衝溶液）上に展開し、表面圧－面積（ $\pi-A$ ）等温線を測定した。また、 $\pi-A$  等温線の測定と同時に、水面上単分子膜の反射スペクトルを、Y 型光ファイバーを装着した分光光度計によって“その場”測定した。得られたスペクトルは、アゾベンゼン発色団の密度によって規格化した。測定の方法とその結果を図 2 および図 3 に示した。TE 緩衝溶液における単分子膜においては、表面圧が 5.0 mN/m では膜は液体状でアゾベンゼンは吸収スペクトルから見てモノマー状態であることがわかる。一方、圧縮して 15 mN/m 以上に



なると固体状態で、かつ、H（水素）会合体を形成し、この会合体では光異性化はわずかし、起こらないことが確認された。

そこで次に、TE緩衝溶液に、25 nMのオリゴヌクレオチド： $dA_{30}$ 、 $d(GA)_{15}$ 、 $d(GAA)_{10}$ を添加した。ここで、Aはアデニン、Gはグアニンを示している。たとえば $dA_{30}$ は、アデニンが30連鎖しているオリゴヌクレオチドを示している。

つまり、 $C_{12}AzOC_5-Thy$ 分子の組織化を行う鋳型のオリゴヌクレオチドとして、 $Thy$ と塩基対を形成する $dA$ が連続して配列した $dA_{30}$ 、あるいは、一つまたは二つおきに配列した $d(GA)_{15}$ 、 $d(GGA)_{10}$ を下水相に添加した。 $C_{12}AzOC_5-Thy$ 分子が鋳型を認識することを確認するため、20℃のTE緩衝溶液上において $C_{12}AzOC_5-Thy$ の $\pi-A$ 等温線を測定した。その結果を図4に示した。前記のオリゴヌクレオチドを添加しない場合、表面圧が約10 mN/mのとき相転移が起こり、それより高い表面圧では固体膜を形成したが、下水相に $dA_{30}$ を添加することで単分子膜が膨張し、また相転移圧が上昇した。 $dA$ が一つおきに配列した $d(GA)_{15}$ を下水相に添加した場合、 $dA_{30}$ 上と比較して、液体状態での単分子膜の膨張が見られるものの、固体状態では、等温線が一致した。ところが、 $dA$ が二つおきに配列した $d(GGA)_{10}$ を添加することで、相転移が無くなり、高い表面圧においても単分子膜の膨張が維持された。

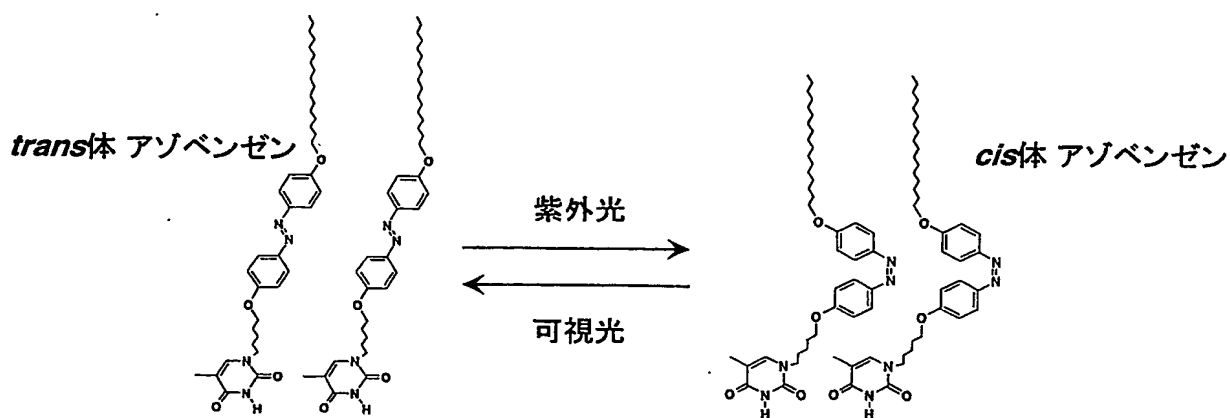
下水相に添加した鋳型オリゴヌクレオチドの配列が、アゾベンゼン基のパッキング状態に及ぼす影響を評価するために、水面上単分子膜の反射スペクトルを測定した。その結果を図5に示した。 $dA_{30}$ 上では、単分子膜が液体状態である5 mN/mにおいて、極大吸収波長が357 nmであることから、単分子膜中の大部分のアゾベンゼン発色団はモノマー状態であることがわかった。しかし、320 nm付近にも吸収が見られたことから、一部分のアゾベンゼンがH-会合体を形成しているものと考えられる。固体膜を形成する25 mN/mでは、スペクトルが31

4 nmにシフトし、H-会合体が形成された。 $d(GA)_{15}$ を鑄型として下水相に添加した場合、相転移圧よりも低い5 mN/mでは、 $dA_{30}$ 上と比較してH-会合体に由来する吸収は弱くなり、アゾベンゼン基がより分散しているものと考えられる。ところが、単分子膜が固体膜を形成する25 mN/mでは、314 nmへと短波長シフトし、アゾベンゼンがH-会合体を形成することが分かった。一方、 $d(GGA)_{10}$ 上において単分子膜を作製したところ、358 nmに極大吸収波長を有する反射スペクトルが得られたことから、高い表面圧においてもモノマー状態が維持されていることが分かった。 $C_{12}AzOC_5-Thy$ 分子を組織化の際、鑄型のオリゴヌクレオチド上で二塩基以上隔てることで、単分子膜内のアゾベンゼン基を完全に分散化できることが分かった。

以上のことから、 $C_{12}AzOC_5-Thy$ は、鑄型として下水相に添加した $d(GGA)_{10}$ 上の $dA$ と塩基対を形成することで、図6に模式的に示したように、アゾベンゼン間に十分な空間ができ、アゾベンゼンの会合体形成が抑制されたものと考えられる。

### ＜実施の形態2＞

次に、前記により形成した単分子膜を石英基板に移し取り、図7のようにして、紫外線および可視光を交互に照射しながら、紫外-可視吸収スペクトルをATR法で測定した。これによって、次式



のような光異性化の生起について評価した。

具体的には、d (GGA)<sub>10</sub>上で単分子膜を表面圧 25 mN/m の高圧で石英基板に移し取り、光異性化を行った。その結果を図 8 および図 9 に示した。

紫外光の照射では 360 nm に極大吸収をもつトランス体が減少しシス体が生成した。次いで可視光を照射するとトランス体へと戻ることが確認された。この応答は安定であった。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、従来技術の問題点を解消し、色素分子の周りに自由体積をもうけることで、色素分子の高密度固体状態での光異性化反応をも可能として、光メモリー等として有用な新しい有機超薄膜とその製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基と塩基対を形成するオリゴヌクレオチドによる塩基対形成によって配列された単分子膜を構成していることを特徴とする有機超薄膜。
2. 両親媒性化合物は疎水鎖に色素基としての発色団を有することを特徴とする請求項1の有機超薄膜。
3. 発色団は、光異性化反応基であることを特徴とする請求項2の有機超薄膜。
4. 発色団はアゾベンセン基であることを特徴とする請求項3の有機超薄膜。
5. 請求項1ないし4のいずれかの有機超薄膜の単分子膜が圧縮された凝縮膜が固体基板上に累積されていることを特徴とする有機超薄膜の累積体。
6. 単分子膜により構成される請求項1ないし4のいずれかの有機超薄膜の製造方法であって、オリゴヌクレオチドを含有する水溶液上に核酸塩基を有する両親媒性化合物を展開して両親媒性化合物の核酸塩基とオリゴヌクレオチドとの塩基対を形成し、これにより単分子膜を構成することを特徴とする有機超薄膜の製造方法。
7. 請求項6の方法により得られた有機超薄膜を構成する単分子膜を圧縮し、これにより形成された凝縮膜を固体基板上に累積することを特徴とする有機超薄膜累積体の製造方法。

図 1

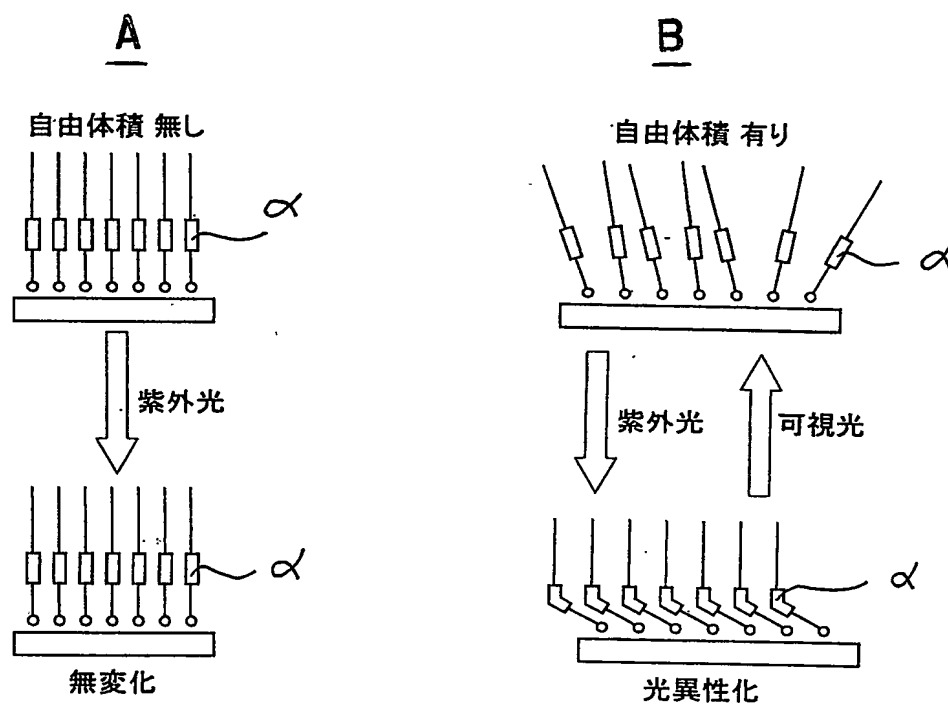


図 2

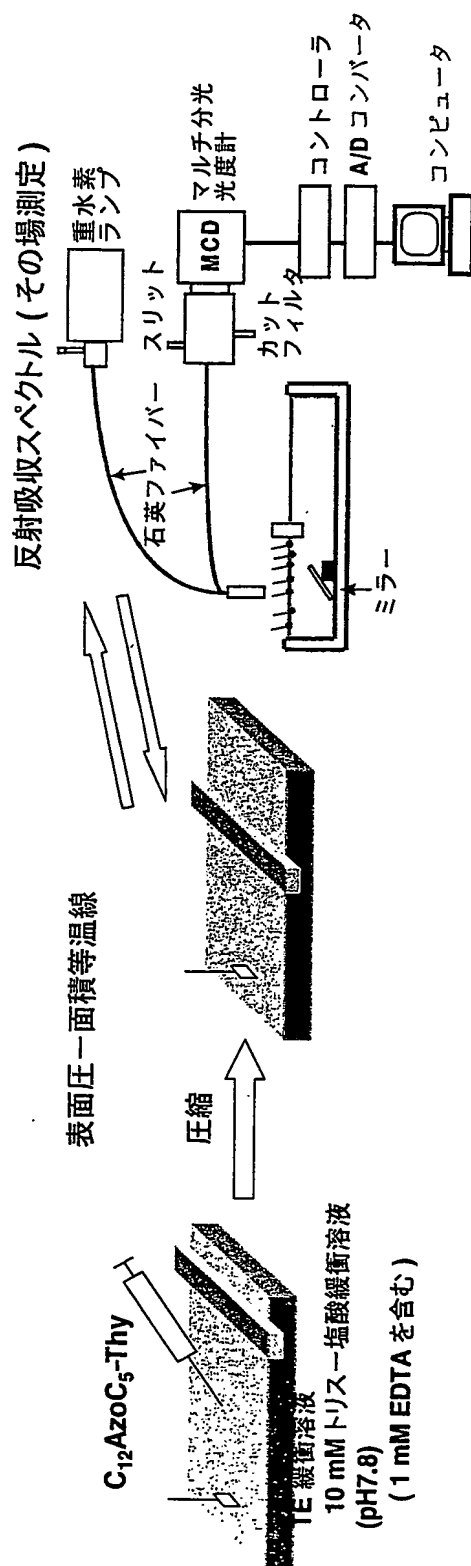


図 3

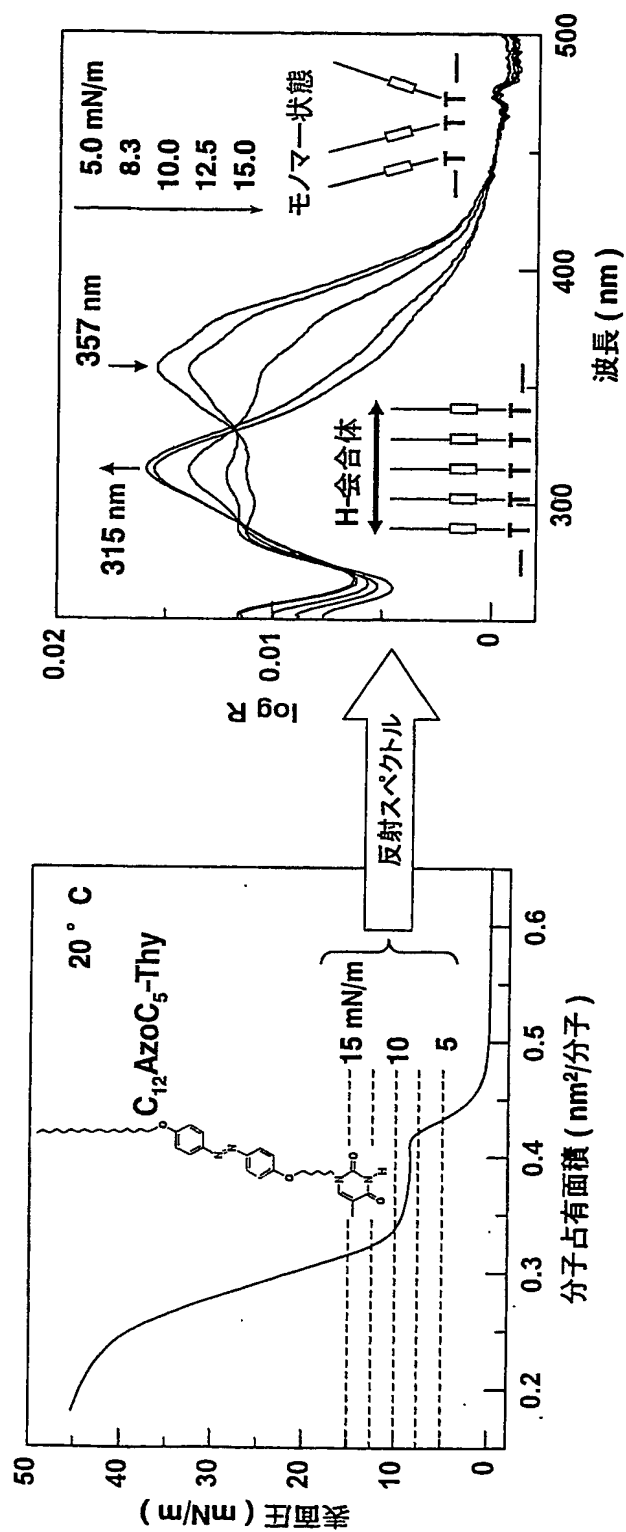


図 4

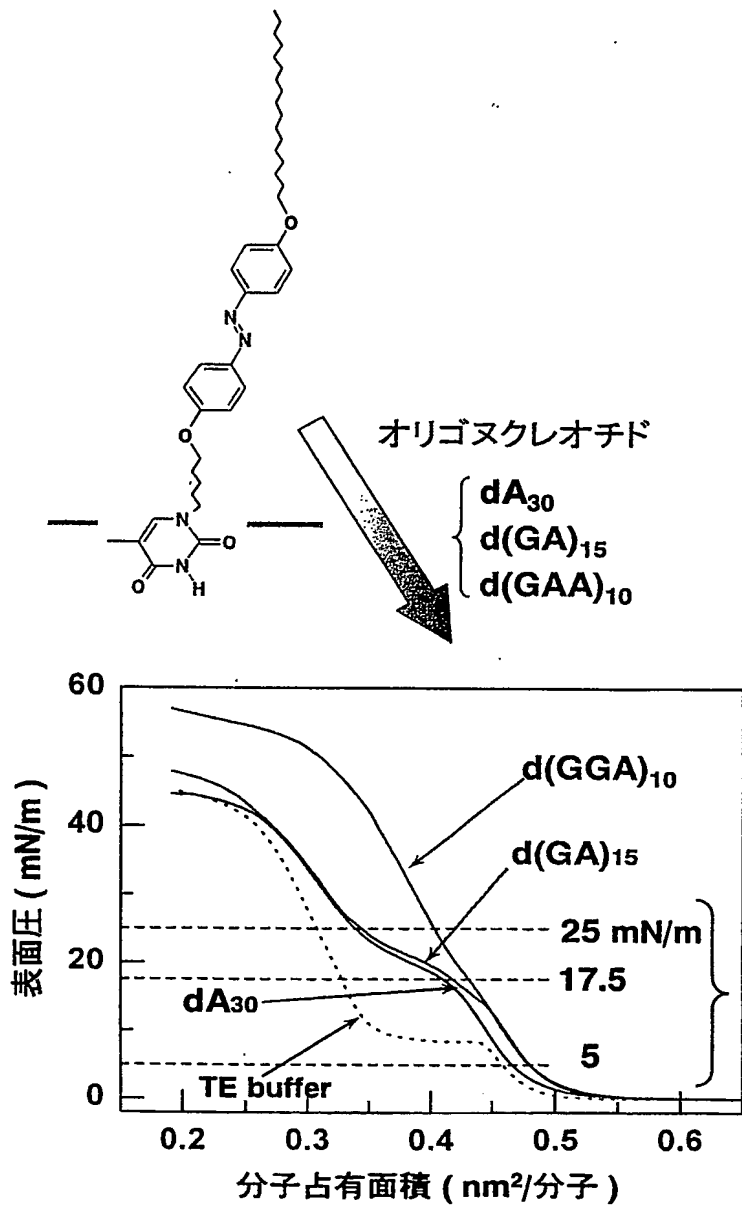
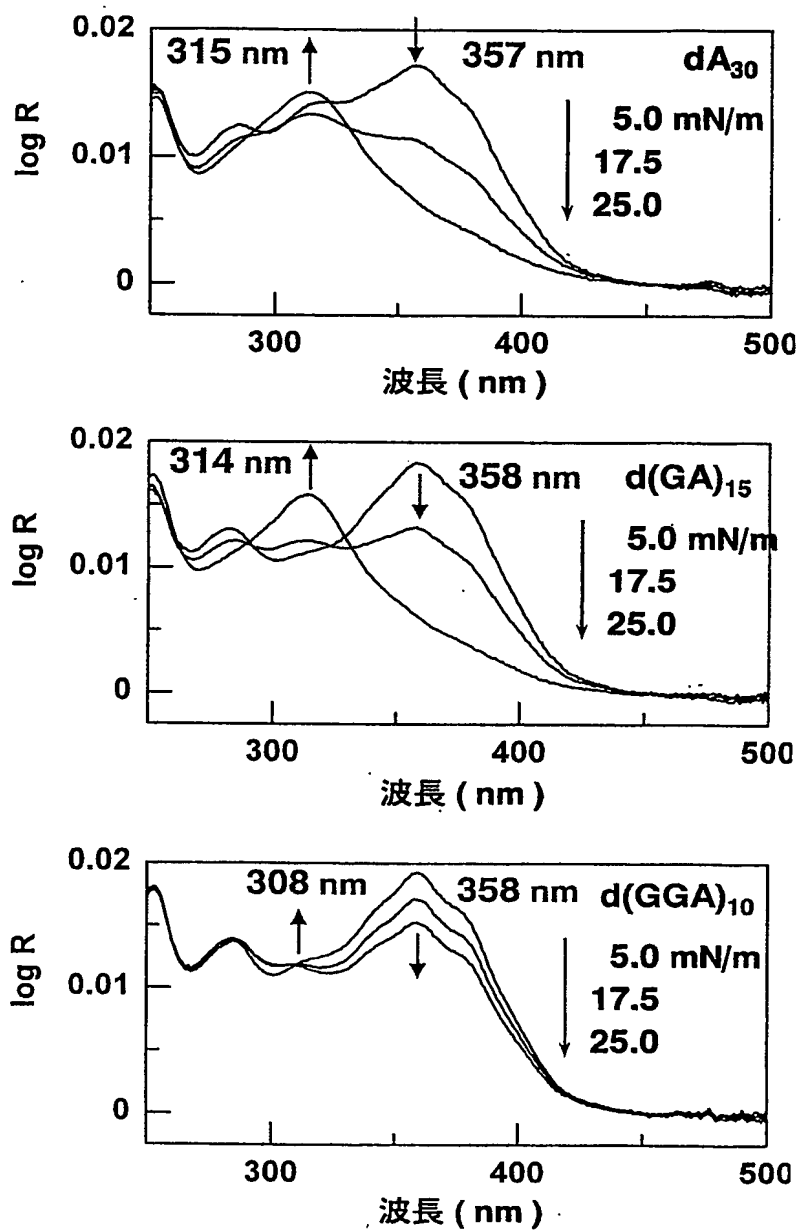




図 5



☒ 6

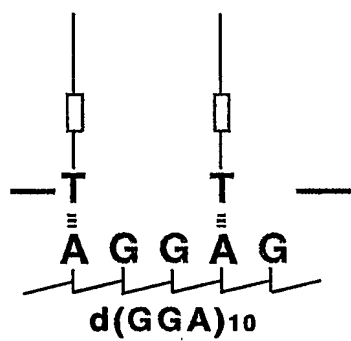


図 7

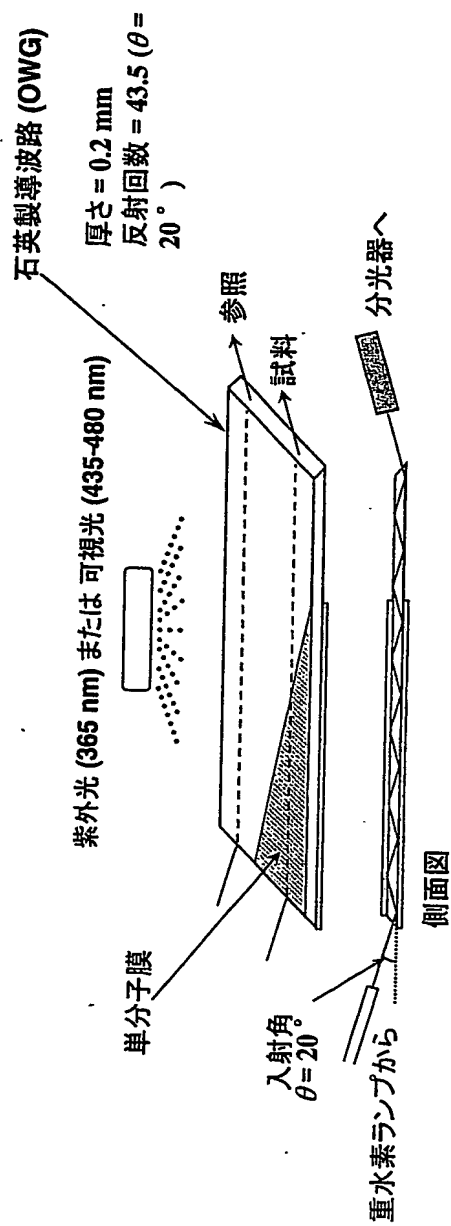


図 8

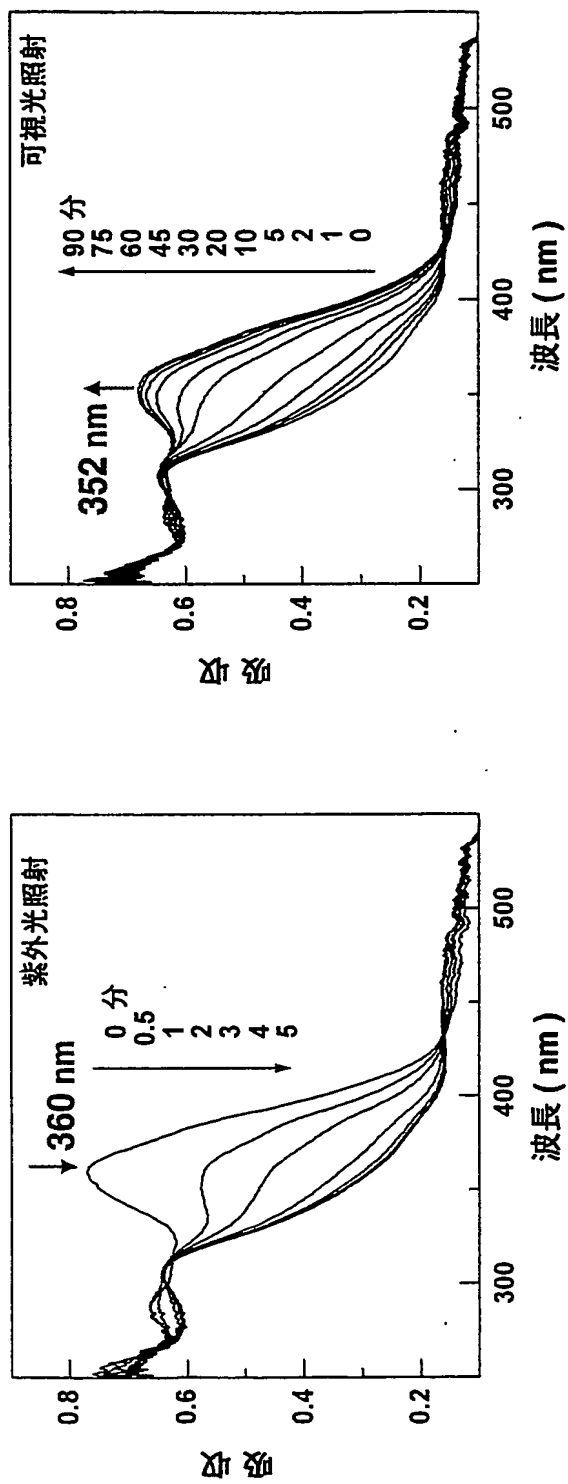
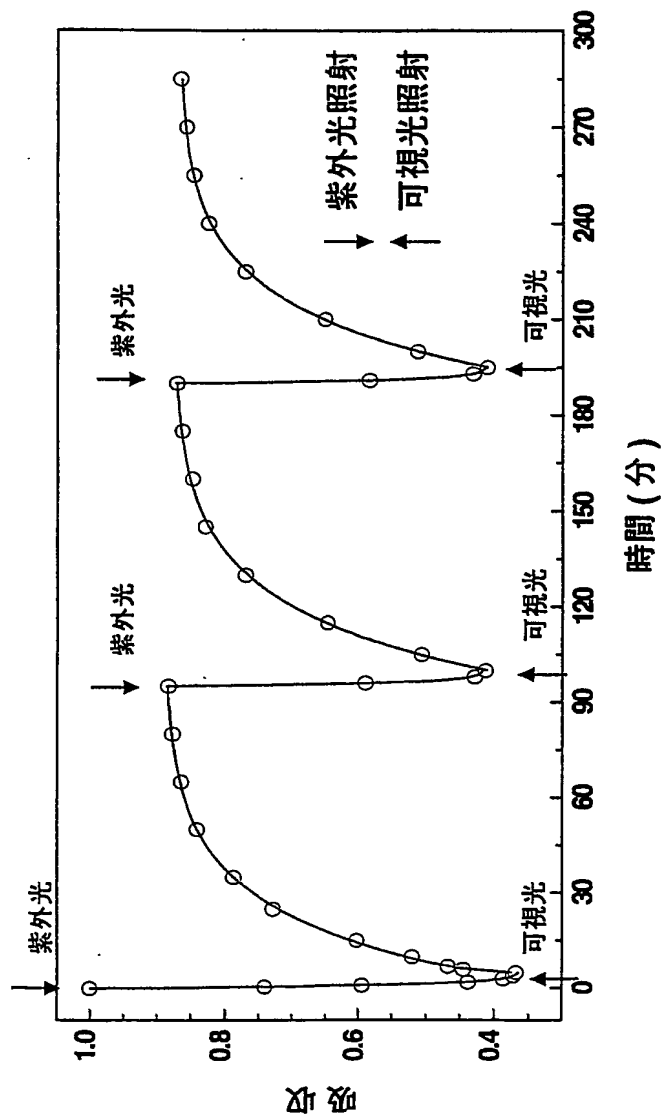


図 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11514

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B05D1/20, G03C1/73, B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B05D1/00-7/26, G03C1/73

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL, B05D1/20, G03C1/73

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-273219 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-7
X	JP 3-261770 A (Research Development Corp. of Japan), 21 November, 1991 (21.11.91), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-7
A	JP 8-6204 A (Canon Inc.), 12 January, 1996 (12.01.96), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2003 (05.12.03)

Date of mailing of the international search report  
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11514

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-102254 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 13 April, 1990 (13.04.90), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2-102253 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 13 April, 1990 (13.04.90), Full text (Family: none)	1-7
E,X	JP 2002-287184 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; Figs. 1 to 13 (Family: none)	1-7
E,X	JP 2002-285138 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; Figs. 1 to 14 (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B05D1/20, G03C1/73, B01J19/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B05D1/00-7/26Int. Cl<sup>7</sup> G03C1/73

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL B05D1/20 G03C1/73

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-273219 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 09. 24, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 3-261770 A (新技術事業団) 1991. 11. 21, 全文, 第1-5図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-6204 A (キャノン株式会社) 1996. 01. 12, 全文, 第1-5図 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 12. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-102254 A (三菱化成株式会社) 1990. 04. 13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2-102253 A (三菱化成株式会社) 1990. 04. 13, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
EX	JP 2002-287184 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 03, 全文, 第1-13図 (ファミリーなし)	1 - 7
EX	JP 2002-285138 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 03, 全文, 第1-14図 (ファミリーなし)	1 - 7